

## 二酸化マンガンの酸性水溶液中におけるカソード還元

加納源太郎\* 堀田紀好\* 武内康正\*\*

Cathodic Reduction of Manganese Dioxides  
in Aqueous Acid Solutions

Gentaro KANO\*; Kiyoshi HORITA\* and Yasumasa TAKEUCHI\*\*

( Received Aug. 8, 1987 )

Discharge performance in 2M  $\text{AlCl}_3$  and 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution has been examined concerning  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ ,  $\alpha$ - $\text{MnO}_2$ , two kinds of  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  and five  $\text{MnO}_2$  samples, which was obtained by an acid-treatment of the pyrolyzed product of  $\text{MnCO}_3$  powder in air, by means of a constant current discharge and the analysis of  $\text{Mn}^{2+}$  dissolved from the  $\text{MnO}_2$  electrode into the solutions during discharge. The reduction of  $\text{MnO}_2$  samples used corresponds to a theoretical two-electron change per molecule of  $\text{MnO}_2$  through the disproportionation reaction of  $\text{MnOOH}$  formed on the  $\text{MnO}_2$  particles, indicating that the reduction takes place in accordance with the following equation,  $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ . The utilization percentage of the above samples was in the range of 80 to 86% regardless of  $\text{MnO}_2$  species and their  $\text{MnO}_2$  contents, while the watt-hour capacity of the samples depended on the  $\text{MnO}_2$  content of the samples and the electrolytes used.

## 1. 緒 言

前報<sup>1)</sup>では各種の二酸化マンガン試料について  $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl}$  水溶液中の放電挙動を検討し、 $\text{MnO}_2$  の還元反応に対して  $\text{MnOOH}$  の不均化反応の占める割合が  $\text{MnO}_2$  の種類に大きく依存し、それが放電性能を左右する要因となることを見出した。一方、酸性水溶液中の  $\text{MnO}_2$  の放電挙動については、その還元が  $\text{AlCl}_3$  水溶液中では 2 電子反応として進むこと<sup>2)</sup>、 $\text{MnOOH}$  の不均化反応が律速段階となること<sup>3)</sup>、などが指摘されてきた。最近、国際共通  $\text{MnO}_2$  試料について、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  または  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-MnSO}_4$  水溶液中の放電挙動、放電容量などが調べられている<sup>4)</sup>。

本研究は、二酸化マンガンを二次電池用の正極活物質として利用する研究の一環として行ったものであり、9 種の二酸化マンガン試料について酸性水溶液中の放電挙動、 $\text{Mn}^{2+}$  の溶出量などを調べ、それら試料の放電量 (mAh)、放電容量 (Wh/kg- $\text{MnO}_2$ ) などを評価した。

## 2. 実験方法

### 2.1 $\text{MnO}_2$ 試料の調整

本実験で用いた  $\text{MnO}_2$  試料は  $\beta\text{-MnO}_2$ 、 $\alpha\text{-MnO}_2$ 、2 種の  $\gamma\text{-MnO}_2$  及び  $\text{MnCO}_3$  の熱分解・酸処理により得た 5 試料である。

$\beta\text{-MnO}_2$  は硝酸マンガンを約 100g を大型蒸発皿に入れ、120～125℃ で固化するまで攪拌しながら加熱する。蒸留水で洗浄し濾過した後、残留物を空气中で 110℃、24 時間乾燥する。200 mesh (74  $\mu\text{m}$ ) 以下に粉碎した後約 90℃ の蒸留水で洗浄し、空气中で 160℃、24 時間乾燥して試料とした。

$\alpha\text{-MnO}_2$  は前報<sup>1)</sup>により、1N  $\text{MnSO}_4\text{-4N H}_2\text{SO}_4$  を約 86℃ に昇温したのち、 $\text{KClO}_3$  水溶液を酸化剤として加えて 5 時間反応させ、沈殿物として生成したものである。

$\gamma\text{-MnO}_2$  としては、電解二酸化マンガン及び化学合成二酸化マンガンの 2 種を用いた。前者として国際共通試料、I.C.No.3、後者として I.C.No.8 を用いた。

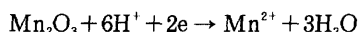
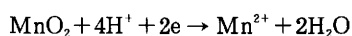
$\text{MnCO}_3$  の熱分解・酸処理試料は次のように調製した。 $\text{MnCO}_3$  粉末を空气中 320℃ で 4 時間加熱処理することにより、粗マンガ산화物を得た。ついで、これを 3N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液中、25～90℃ で 2 時間酸処理して  $\text{MnO}_2$  試料を得た。

### 2.2 化学分析によるマンガ산화物組成の算出

$\text{MnO}_2$  試料中の全マンガン量及び有効二酸化マンガン量の分析は前報<sup>1)</sup>によった。試料中に含まれているマンガンはすべて 3 価または 4 価のものであり、各々  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2$  の形で存在するものと仮定して、実質の  $\text{MnO}_2$  量 (w/o) 及び  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  量 (w/o) を算出した。全マンガン量  $M$  (w/o) は、試料重量中に占める Mn 重量の割合を示したものであり、実質の  $\text{MnO}_2$  量を  $a$  (w/o)、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  量を  $b$  (w/o) とすると次式が得られる。

$$M = \frac{55}{87} a + \frac{2 \times 55}{158} b$$

また有効二酸化マンガン量  $m$  (%) は、シュウ酸ナトリウムによって 2 価に還元されるマンガン種がすべて 4 価のものであると仮定して、試料重量中に占める  $\text{MnO}_2$  重量の割合を示したものである。しかし実際は次に示すように  $\text{MnO}_2$  と同時に  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  も還元を受けているはずである。すなわち、



つまり、有効二酸化マンガン量は計算上3価のマンガン原子2個、すなわち $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 分子1個を、4価のマンガン原子1個、すなわち $\text{MnO}_2$ 分子1個と考えているわけである。このことを考慮すると有効二酸化マンガン量 $m(\%)$ は、 $a$ 、 $b$ を用いて次式のように表わされる。

$$m = a + \frac{87}{158} b$$

上式と最初の式から、実質の $\text{MnO}_2$ 量(w/o)及び $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 量(w/o)は次式で計算できる。

$$\begin{aligned} \text{MnO}_2(\text{w/o}) &= 2m - \frac{87}{55} M \\ \text{Mn}_2\text{O}_3(\text{w/o}) &= \frac{87}{158} \left( M - \frac{55}{87} m \right) \end{aligned}$$

また、試料を $\text{MnO}_x$ と表現するときの $X$ 値は

$$X = 1 + 0.632 \frac{m}{M}$$

で表わされる。

### 2.3 放電実験

$\text{MnO}_2$ 電極は試料粉末250mgとアセチレンブラック200mgを混合・加圧作成した。放電セルの構成を図1に示す。放電条件は電解液：2M  $\text{AlCl}_3$ 又は1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液，対極：4枚のグラファイト板，参照電極：SCE又は $\text{Hg}/\text{HgSO}_4$ -1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，25℃，2.5mA/電極の定電流連続および間欠放電とした。

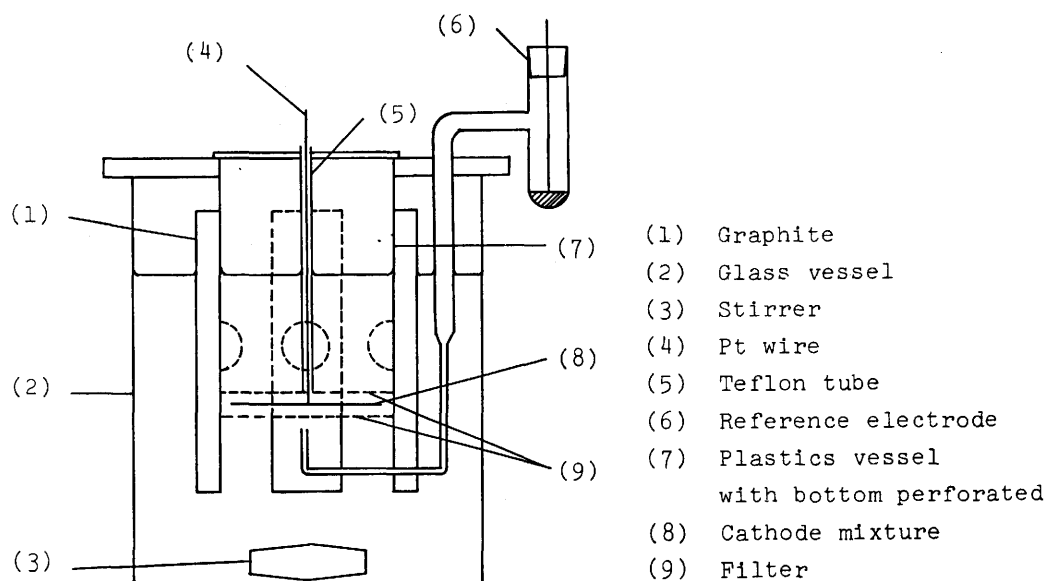


Fig. 1 Construction of discharge cell

### 3. 結果と考察

#### 3.1 二酸化マンガン試料の化学組織

本研究で用いた $\text{MnO}_2$ 試料の化学組成を表1および表2に示す。ここに、全マンガン量 $\text{Mn}(\%)$ および有効二酸化マンガン量 $\text{MnO}_2(\%)$ は実測値であり、実質 $\text{MnO}_2(\text{w/o})$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3(\text{w/o})$ および $X$ 値は先に示す式で得られたものである。試料1および4は当研究室で調整した $\beta\text{-MnO}_2$ および $\alpha\text{-MnO}_2$ であり、前者は二酸化マンガン $\text{MnO}_2$ と表現したとき、その化学量論組成に最も近く、後者は $\text{K}^+$ イオンを5%含有するため有効二酸化マンガン量、 $\text{MnO}_2$ が低くなっている。試料2は電解二酸化マンガン(EMD)、試料3は化学合成二酸化マンガン(CMD)でいずれも $\gamma$ 型に属する。試料9は炭酸マンガンの熱分解生成物であり、試料5~8は試料9を3N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液中で処理して得たものである。処理温度が高いほど $\text{MnO}_2(\%)$ が多く、かつ $\gamma$ 型の構造が発達することを認めた<sup>9)</sup>。試料中の有効二酸化マンガン量は

$$\text{試料 } 1 > 2, 3 > 5, 6 > 4, 7 > 8 > 9$$

の順に減少している。

#### 3.2 各種二酸化マンガンの酸性溶液中における放電挙動

$\beta$ 型、 $\gamma$ 型(EMD)、 $\gamma$ 型(CMD)および $\alpha$ 型の $\text{MnO}_2$ 試料についての連続放電曲線を図2に示す。図において、実線は2M  $\text{AlCl}_3$ 水溶液、点線は1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液を用いたときの放電曲線であり、後者は硫酸水銀電極を参照電極として測定した結果をSCE基準に読みかえたものである。

まず放電初期に着目すると、いずれの試料についても2M  $\text{AlCl}_3$ 溶液中では0~10mAhの範囲で

Table 1 Chemical composition of various samples

| Sample No. | Crystal type   | Mn(%) | $\text{MnO}_2(\%)$ | $\text{MnO}_2$ (w/o) | $\text{Mn}_2\text{O}_3$ (w/o) | X in $\text{MnO}_x$ |
|------------|----------------|-------|--------------------|----------------------|-------------------------------|---------------------|
| 1          | $\beta$        | 62.51 | 95.99              | 93.06                | 5.32                          | 1.970               |
| 2          | $\gamma$ (EMD) | 60.00 | 90.80              | 86.65                | 7.53                          | 1.956               |
| 3          | $\gamma$ (CMD) | 60.90 | 90.60              | 84.83                | 10.48                         | 1.940               |
| 4          | $\alpha$       | 56.65 | 84.60              | 79.55                | 9.16                          | 1.944               |

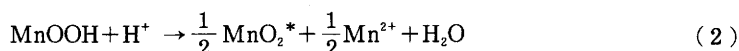
Table 2 Chemical composition of various samples

| Sample No. | kind                | Mn(%) | $\text{MnO}_2(\%)$ | $\text{MnO}_2$ (w/o) | $\text{Mn}_2\text{O}_3$ (w/o) |
|------------|---------------------|-------|--------------------|----------------------|-------------------------------|
| 5          | 90°C Acid treatment | 57.59 | 88.23              | 85.36                | 5.21                          |
| 6          | 75°C Acid treatment | 56.99 | 86.50              | 82.85                | 6.64                          |
| 7          | 50°C Acid treatment | 57.97 | 83.36              | 75.02                | 15.14                         |
| 8          | 25°C Acid treatment | 57.97 | 77.79              | 65.19                | 22.88                         |
| 9          | Original            | 58.82 | 65.94              | 38.84                | 49.22                         |

電位の急落が観察される。一方、1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液を用いた場合、初期の電位低下が小さく、かつ短時間で終り、その後平坦な電位を示している。これは $\text{MnO}_2$ の放電初期において、



なる還元反応が進行し、 $\text{MnO}_2$ 粒子表面に低級酸化物、 $\text{MnOOH}$ が形成されるため電位が低下すること、および生成した $\text{MnOOH}$ が溶液中のプロトンと反応して、



なる不均化反応を起すことによる<sup>1)</sup>。すなわち、2M  $\text{AlCl}_3$ 溶液は1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液に比べてプロトン濃度が低いため、 $\text{MnO}_2$ 粒子表面にある量の $\text{MnOOH}$ が蓄積したのち反応(2)に示す不均化反応が起り、それ以降は $\text{MnOOH}$ の生成とその消失とがつり合って $\text{MnO}_2$ の還元が進行するものと考えられる。一方、1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中では $\text{MnO}_2$ 粒子表面に $\text{MnOOH}$ が生成すると、それが比較的短時間に

溶液中のプロトンと反応して不均化を起し、それ以降は前記同様の定常状態で $\text{MnO}_2$ の還元が進行する。すなわち、溶液中に存在するプロトン濃度による $\text{MnO}_2$ 粒子表面の $\text{MnOOH}$ の不均化反応の遅速が、特に初期における放電挙動の差異として現れたものと考えられる。 $\beta$ 型、 $\gamma$ 型および $\alpha$ 型の中性溶液中における放電挙動も上記の特徴を裏付けている<sup>1)</sup>。なお、1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液を用いた場合、各試料共2M  $\text{AlCl}_3$ 溶液中における

よりも高い電位を示している。これは一般に $\text{MnO}_2$ の平衡電位がpHの単位変化に対して酸性溶液中では118mV増減すること、および $\text{MnO}_2$ 粒子表面の $\text{MnOOH}$ の消失速度が硫酸水溶液中においてより早く進行することなどによる。

次に、炭酸マンガンの熱分解・酸処理により得た試料5～9についての2M  $\text{AlCl}_3$ 溶液中の放電曲線を図3に示す。

これらの試料も図2に示した試料1～4と類似の放電挙動をとることが認められる。ところで、各試料の $\text{MnO}_2$  (%)が

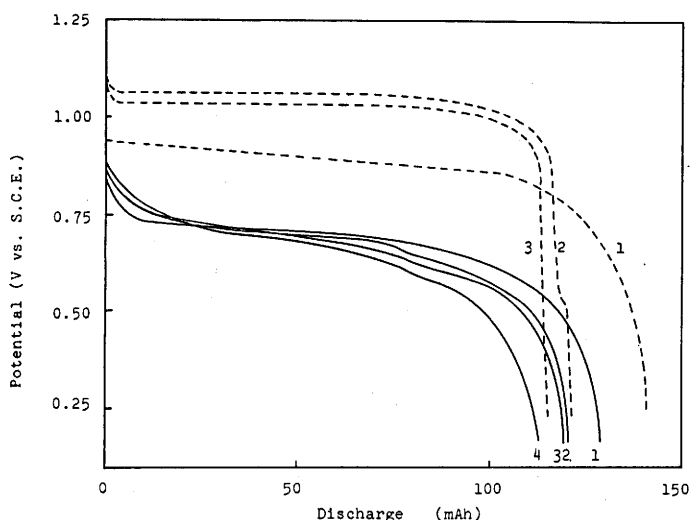


Fig. 2 Continuous discharge curves for various samples

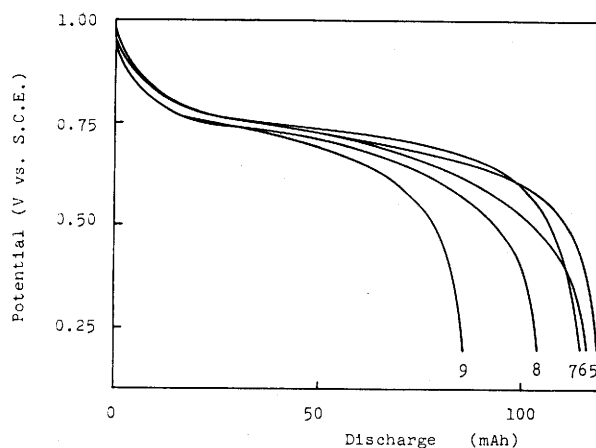
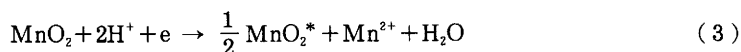
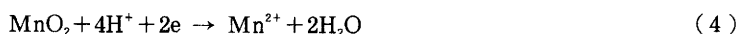


Fig. 3 Continuous discharge curves for various samples

ら算出した1電子反応とした場合の理論放電量は試料1～4では65～74mAh, 試料5～9では51～68mAhとなるが, いずれの試料も理論値をはるかに超えて還元が進行し, 2電子反応の領域に及んでいる。従って, 反応(1)と(2)の総括反応



において, 不均化生成物である $\text{MnO}_2^*$ もまた還元反応に利用されていることは確かである。一般に, 2電子反応とする場合,  $\text{MnO}_2$ と $\text{MnO}_2^*$ を区別せず, 両者を消去しあって



と表現するのが普通であるが, そのためには原試料の結晶構造が還元に伴って変化しないこと, 放電初期を除いて $\text{Mn}^{2+}$ の溶出量が反応(4)の化学量論を満し, かつ還元の進行に伴う $\text{MnO}_2$ 電極の開回路電位が25℃において

$$E = E^\circ - 0.0296 \log a_{\text{Mn}^{2+}} - 0.118\text{pH} \quad (5)$$

なる関係を満たすことが要求される。そこで代表的な試料について還元に伴う開回路電位の変化,  $\text{Mn}^{2+}$ の溶出量などを検討した。図4に試料1, 2および3についての2M  $\text{AlCl}_3$ 溶液中の開回路および閉回路電位の変化を示す。図において, 上部に画かれている3本の曲線が開回路電位, 下部の3本の曲線が閉回路電位を示す。これらの閉回路電位曲線は図2に示したそれぞれの試料の連続放電曲線とはほぼ一致している。一方, 開回路電位は還元の進行とともに直線的に変化している。溶液のpHはほぼ一定に保たれているので,  $\text{Mn}^{2+}$ の活量を濃度でおきかえると, それが10倍に増えると, 約29mVの電位低下をきたすはずである。図5は各試料についての $\text{Mn}^{2+}$ 溶出曲線を示したものであり, 点線は反応(4)にもとづく理論溶出曲線である。これを参照して20mAhの時点と100mAhの時点における $\text{Mn}^{2+}$ の平衡濃度(電位回復後の濃度)を(5)式に代入して, その間の開回路電位の低下を算出すると約30mV

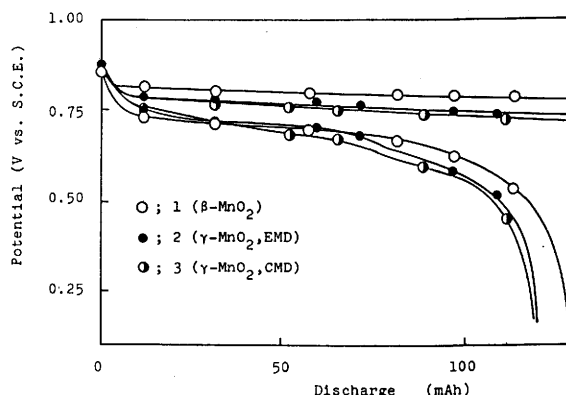


Fig. 4 Intermittent discharge curves for various samples

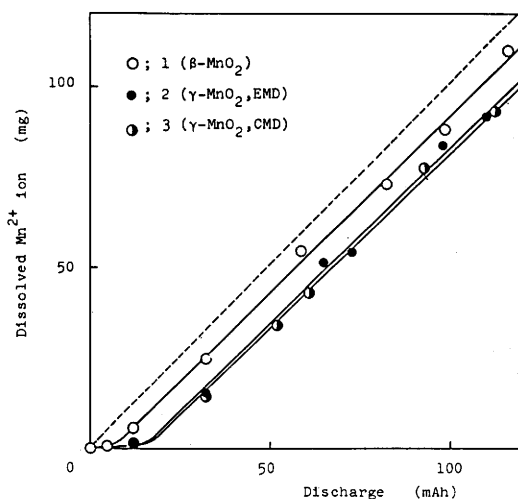


Fig. 5 Formation curves of  $\text{Mn}^{2+}$  ion for various samples  
----- Theoretical curve

となり、これは図4にみられる実際の電位低下とはほぼ一致する。図6は試料5～9について連続放電時の $\text{Mn}^{2+}$ 溶出量を示したものである。図5および6から放電初期には $\text{Mn}^{2+}$ の溶出がみられないが、これは先に指摘した $\text{MnO}_2$ 粒子表面への $\text{MnOOH}$ の蓄積による電位低下にまさに対応している。また、図5の $\text{Mn}^{2+}$ 溶出曲線は理論曲線と平行しているが、図6のそれは理論曲線に比べて傾斜がゆるやかになっている。これは間欠放電では、反応(2)の不均化反応が電位回復時にも継続して起っているのに対し、連続放電の場合には

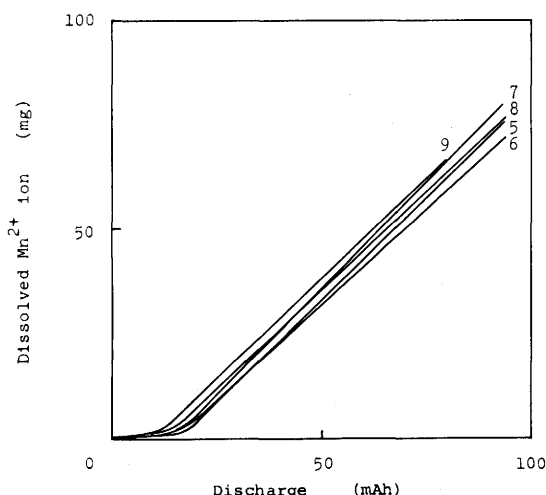


Fig. 6 Formation curves of  $\text{Mn}^{2+}$  ion for various samples

先に述べたように、 $\text{MnOOH}$ の生成と消失がある定常状態で進行しているため、反応(4)から期待される化学量論的溶出量より少い正味の $\text{Mn}^{2+}$ 溶出量が観察されるためである。また、 $\beta$ - $\text{MnO}_2$ および2種の $\gamma$ - $\text{MnO}_2$ について、2電子反応としたときの放電率75%の時点、すなわち原試料の3/4が $\text{Mn}^{2+}$ に還元された時点の放電生成物についてX線回析を行った結果、各試料の特性ピークに若干の減衰がみられたものの、その構造には全く変化がなかった。

以上のことから、 $2\text{M AlCl}_3$ および $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ 溶液中では、 $\text{MnO}_2$ 試料の結晶構造や品質にかかわらず、まず反応(1)、ついで反応(2)のプロセスを経て $\text{MnO}_2$ の還元が進行し、その総括反応は反応(4)で表わすことができることが確かめられた。即ち、 $\text{MnO}_2$ 粒子表面での $\text{MnOOH}$ の生成とその不均化による消失が定常状態で進行し、かつ不均化生成物である $\text{MnO}_2^*$ も原試料の $\text{MnO}_2$ と同時に逐次還元されるというプロセスによって、全体として $\text{MnO}_2$ の還元が進行するということができる。

また、次のことにも留意すべきであろう。 $\text{MnO}_2$ 粒子を球形と考えると、 $\text{MnO}_2$ の質量が1/2および1/4(還元率50%および80%)になると、その表面積はもとの表面積に対し約64%および36%に減少する。従って、電流密度は当初に比べて約1.5倍および3倍に増大し、放電時の反応(1)に伴う活性化分極、 $\text{MnO}_2$ 粒子表面に生成する $\text{Mn}^{2+}$ および $\text{OH}^-$ による濃度分極もまた増大することになる。従って、先に示した放電曲線において、放電率50%を超えると徐々に電位低下が著しくなる。その傾向は $2\text{M AlCl}_3$ において顕著である。従って後述のこととも関連するが、電解質として用いる硫酸濃度の選択は重要である。また、放電電流値の増大、炭素導電材と $\text{MnO}_2$ との反応性、 $\text{MnO}_2$ と溶液中の $\text{Mn}^{2+}$ との反応などが放電性能に及ぼす影響<sup>9)</sup>については今後検討する予定である。

### 3.3 各種二酸化マンガン試料の利用率および放電容量の評価

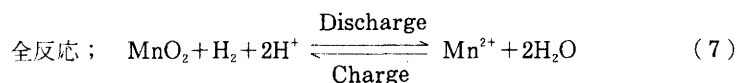
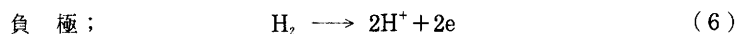
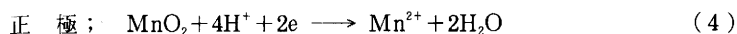
連続放電曲線(図2および3)に基づいて各試料の放電率または利用率(%)および放電容量( $\text{Wh/kg-MnO}_2$ )を評価した。ここでは、 $2\text{M AlCl}_3$ 溶液と $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ 溶液のpHの差異を考慮して、それぞれの溶液中における各試料の電位平坦部から0.40Vだけ電位が低下した時点を終止電位(電圧)として利用率および放電容量を算出した。その結果を表3にまとめて示す。 $\text{MnO}_2$ の利用率は二酸化マン

Table 3 Utilization percentage and watt-hour capacity of various manganese dioxides in 2M AlCl<sub>3</sub> and in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

| Sample No. | Electrolyte                       | Observed<br>(mAh) | Theoretical<br>(mAh) | Utilization<br>(%) | Watt-hour capacity<br>(Wh/kg) |
|------------|-----------------------------------|-------------------|----------------------|--------------------|-------------------------------|
| 1          | 2M AlCl <sub>3</sub>              | 120               | 148                  | 81                 | 182                           |
| 2          | "                                 | 111               | 140                  | 79                 | 170                           |
| 3          | "                                 | 109               | 136                  | 80                 | 160                           |
| 4          | "                                 | 100               | 130                  | 77                 | 156                           |
| 5          | "                                 | 110               | 136                  | 81                 | 167                           |
| 6          | "                                 | 106               | 132                  | 80                 | 153                           |
| 7          | "                                 | 104               | 128                  | 81                 | 161                           |
| 8          | "                                 | 92                | 120                  | 77                 | 147                           |
| 9          | "                                 | 79                | 102                  | 77                 | 124                           |
| 1          | 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 130               | 148                  | 88                 | 194                           |
| 2          | "                                 | 117               | 140                  | 84                 | 178                           |
| 3          | "                                 | 110               | 136                  | 81                 | 176                           |

ガンの種類および有効二酸化マンガン量にはかわからず、AlCl<sub>3</sub>溶液中では約80%、また1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中では約86%と極めて高いことがわかる。一方、放電容量は試料のMnO<sub>2</sub>含有量の減少に伴って低下しているが、かなり大きい放電容量をもつことが分る。

次に、酸性水溶液を電解質とするMnO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>二次電池の可能性についてふれる。MnO<sub>2</sub>を正極活物質、水素を負極活物質として電池を構成すると、



となる。反応(7)の充電反応はEMD製造時の総括反応であり、その時に発生するH<sub>2</sub>と電折したMnO<sub>2</sub>を用いて放電を行い電気エネルギーを得ることができる。すなわち、Mn<sup>2+</sup>とMnO<sub>2</sub>およびH<sub>2</sub>とH<sup>+</sup>の相互変換を通じてエネルギーの交換・貯蔵を行い得ることになる。しかし、現状では充電(MnO<sub>2</sub>の電折)反応は90~95℃で行なわれており、これを常温で操業すると電流効率が極端に悪くなることから、この電池を常温で作動させることは困難である。その他、放電電流をどこまで大きくできるか、といった問題もある。しかし、若し常温においても充電時の電流効率が90%程度となる条件を見い出すことができれば、二次電池としての利用の途が開けるかも知れない。

#### 4. 結 言

β-MnO<sub>2</sub>、α-MnO<sub>2</sub>、2種のγ-MnO<sub>2</sub>およびMnCO<sub>3</sub>の熱分解・酸処理により得たMnO<sub>2</sub>試料を対象として、酸性水溶液中の放電性能を検討した結果を要約すると次のようである。

- 1) 試料の種類および結晶構造を問わず、MnO<sub>2</sub>粒子表面に生成したMnOOHの不均化反応を経てMnO<sub>2</sub>の還元が進行し、その総括反応は、 $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ として表わされる。
- 2) 放電率は試料のMnO<sub>2</sub>含有量や結晶構造にかかわらず、塩化アルミニウム水溶液中では約80%、また硫酸水溶液中では86%と極めて高く、いずれの試料も高率放電が可能であった。



- 3) 放電容量(Wh/kg-MnO<sub>2</sub>)は、試料のMnO<sub>2</sub>含有量および電解質の種類に依存し、硫酸水溶液の方が塩化アルミニウム水溶液より優れた電解質であった。
- 4) MnO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>二次電池の可能性について考察した。

#### 参 考 文 献

- 1) G.Kano, M.Takashima and M.Takaoka, "Manganesle Dioxide Symposium" Vol.2, 1980, p134.
- 2) R.Gilecksman, J.Electrochem. Soc.106, 458(1959).
- 3) A.Era, Z.Takehara and S.Yoshizawa, Electrochimica Acta 12, 1199(1967).
- 4) K.Shinoda, H.Ohta and A.Izumi, "Mongonese Dioxide Symposium" Vol.2, 1980, p162.
- 5) 加納源太郎, 高島正之, 西川幸雄, 第25回電池討論会要旨集, p93, 名古屋(1984).

